

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 316 671
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88118346.1

(51)

Int. Cl.4: C08F 297/04

(22)

Anmeldetag: 04.11.88

(30)

Priorität: 14.11.87 DE 3738748

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.89 Patentblatt 89/21

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(71)

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72)

Erfinder: **Walter, Hans-Michael, Dr.**
Im Haagweg 6
D-6701 Ruppertsberg(DE)
Erfinder: **Pohrt, Juergen**
Carolus-Vocke-Ring 72
D-6800 Mannheim 51(DE)
Erfinder: **Gausepohl, Hermann, Dr.**
Neuweg 10
D-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: **Bronstert, Klaus, Dr.**
Gartenstrasse 26
D-6719 Carlsberg(DE)
Erfinder: **Benedix, Franz**
Autharistrasse 44
D-6701 Otterstadt(DE)

(54)

Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von unsymmetrisch aufgebauten, sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten und ihre Verwendung.

(57)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von unsymmetrisch aufgebauten, sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten, die Styrol und ein konjugiertes Dien mit 4 bis 5 C-Atomen einpolymerisiert enthalten, durch

a) sequentielle anionische Polymerisation von Styrol- und Dien in Gegenwart eines Lösungsmittels und unter Verwendung einer lithiumorganischen Verbindung als Initiator, von der ein kleinerer Anteil zu Beginn der sequentiellen Polymerisation und ein größerer Anteil danach zugegeben wird und wobei die sequentiell zugegeben Monomermengen jeweils vollständig auspolymerisiert werden, und

b) Kopplung der durch sequentielle anionische Polymerisation gebildeten Mischung von lebenden Blockcopolymeranionen bimodaler Molmassenverteilung mit Kopplungsmitteln und ggf. anschließender Behandlung mit Protonendonatoren, Entfernen des Lösungsmittels und Gewinnung des Wertproduktes. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der wasserfreie, (austitriertes) Lösungsmittel als Vorlage enthaltende Polymerisationsreaktor mit den Initiatormengen I_n und den Monomeren Styrol und Dien in den Mengen S_n und B_n beschickt wird und letztere in der nachfolgend genannten Folge polymerisiert werden:

EP 0 316 671 A2

	Initiator	Menge [mmol]	Art des Monomeren	Menge [g]
1. Schritt	I ₁	0,25-0,65	--	--
2. Schritt	--	--	S ₁	20-35
3. Schritt	--	--	B ₁	2-20
4. Schritt	I ₂	0,90-3,50	--	--
5. Schritt	--	--	S ₂	20-32
6. Schritt	--	--	Gemisch B ₂ + S ₃	3-30/10-28

wobei stehen für

[mmol] Millimol Initiator, bezogen auf 100 g der gesamten Menge der Monomeren Styrol und Dien.

[g] Gramm Monomerensorte, bezogen auf 100 g der gesamten Menge Styrol und Dien.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte werden zur Herstellung von Formteilen und Folien für Verpackungen verwendet.

Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von unsymmetrisch aufgebauten, sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von unsymmetrisch aufgebauten, sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten, die, bezogen auf das verzweigte Blockcopolymerisat, 50 bis 95 Gew.% Styrol und 50 bis 5 Gew.% eines konjugierten Diens mit 4 bis 5 C-Atomen einpolymerisiert
5 enthalten, durch

a) sequentielle anionische Polymerisation ggf. unterschiedlich bemessener Styrol- und Dien-Mengen in Gegenwart eines Lösungsmittels und unter Verwendung einer lithiumorganischen Verbindung als Initiator, von der ein kleinerer Anteil zu Beginn der sequentiellen Polymerisation und ein größerer Anteil danach zugegeben wird und wobei die sequentiell zugegeben Monomermengen jeweils vollständig auspolymerisiert
10 werden, und

b) Kopplung der durch sequentielle anionische Polymerisation gebildeten Mischung von lebenden Blockcopolymeranionen bimodaler Molmassenverteilung mit an sich bekannten polyfunktionellen Kopp-
lungsmitteln unter an sich bekannten Bedingungen und ggf. anschließender Behandlung mit Protonendonatoren, Entfernen des Lösungsmittels und Gewinnung des Wertproduktes.

15

Zum Stand der Technik werden genannt:

- (1) DE-AS 19 59 922
- (2) DE-PS 2 550 227
- (3) EP-A1 0 058 952 und
- 20 (4) EP-A1 0 153 727

Transparente, schlagzähe sternförmig verzweigte Styrol-Dien-Blockcopolymerisate werden in (1) bis (4) mit unterschiedlichen Blockaufbauten beschrieben. In keinem Fall wird eine befriedigende Kombination aus hoher Zähigkeit, guter Transparenz, leichter Verarbeitbarkeit und ausgeprägter Verarbeitungsstabilität
25 erreicht.

Es bestand daher die Aufgabe, die genannten Nachteile zu beheben. Dies gelingt durch diskontinuierliche anionische Polymerisation, wobei der das wasserfreie (austitrierte) Lösungsmittel als Vorlage enthaltende Polymerisationsreaktor mit insgesamt zwei Initiatorgaben I_1 und I_2 und den Monomeren Styrol und Dien (S_n und B_n) beschickt wird und die Monomeren in bestimmten Mengen und einer bestimmten Reihenfolge
30 polymerisiert werden, wobei anschließend gekoppelt wird. Insbesondere wird der Reaktor mit vier Monomerenportionen beschickt, wobei mindestens eine Monomerenportion ein Gemisch aus Styrol und Dien darstellt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von unsymmetrisch aufgebauten, sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten, die, bezogen auf das verzweigte Blockcopolymerisat, 50 bis 95 Gew.% Styrol und 50 bis 5 Gew.% eines konjugierten Diens mit 4 bis 5 C-Atomen einpolymerisiert
35 enthalten, durch

a) sequentielle anionische Polymerisation ggf. unterschiedlich bemessener Styrol- und Dien-Mengen in Gegenwart eines Lösungsmittels und unter Verwendung einer lithiumorganischen Verbindung als Initiator, von der ein kleinerer Anteil zu Beginn der sequentiellen Polymerisation und ein größerer Anteil danach zugegeben wird und wobei die sequentiell zugegeben Monomermengen jeweils vollständig auspolymerisiert
40 werden, und

b) Kopplung der durch sequentielle anionische Polymerisation gebildeten Mischung von lebenden Blockcopolymeranionen bimodaler Molmassenverteilung mit an sich bekannten polyfunktionellen Kopp-
lungsmitteln unter an sich bekannten Bedingungen und ggf. anschließender Behandlung mit Protonendonatoren, Entfernen des Lösungsmittels und Gewinnung des Wertproduktes, dadurch gekennzeichnet, daß der
45 wasserfreie (austitrierte) Lösungsmittel als Vorlage enthaltende Polymerisationsreaktor mit den Initiator-
mengen I_n und den Monomeren Styrol und Dien in den Mengen S_n und B_n beschickt wird und letztere in der nachfolgend genannten Folge polymerisiert werden:

50

	Initiator	Menge [mmol]	Art des Monomeren	Menge [g]
1. Schritt	I ₁	0,25-0,65	--	--
2. Schritt	--	--	S ₁	20-35
3. Schritt	--	--	B ₁	2-20
4. Schritt	I ₂	0,90-3,50	--	--
5. Schritt	--	--	S ₂	20-32
6. Schritt	--	--	Gemisch B ₂ + S ₃	3-30/10-28

wobei stehen für

[mmol] millimol Initiator, bezogen auf 100 g der gesamten Menge der Monomeren Styrol und Dien.

[g] gramm Monomerensorte, bezogen auf 100 g der gesamten Menge Styrol und Dien.

und die Bereiche der Monomeren in [g] die aus den Initiator- und Monomermengen berechneten relativen Blocklängen der lebenden Anionen, vor der Kopplung, bedeuten.

Weitere Verfahrensvarianten mit anderem Block-Aufbau sind in dem Patentanspruch 3 (Variante B) und dem Patentanspruch 5 (Variante C) beschrieben.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Blockcopolymerisate aus Styrol und konjugiertem Dien weisen gegenüber solchen vom Stand der Technik auf einem hohen Transparenzniveau verbesserte Zähigkeit und verbesserte Verarbeitbarkeit bei mindestens gleich guter Verarbeitungsstabilität auf. Diese Vorteile ergeben sich aus einem spezifischen Blockaufbau, d.h. aus einer ganz bestimmten Reihenfolge der Reaktorbeschickung mit Initiator und Monomeren.

Nachstehend wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Die Herstellung von unsymmetrisch aufgebauten, sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten ist aus (1) bis (4) hinreichend bekannt [vgl. insbesondere die Schrift (3)].

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Blockcopolymerisate enthalten 50 bis 95 Gew.%, insbesondere 60 bis 85 Gew.% Styrol und 5 bis 50 Gew.%, insbesondere 15 bis 40 Gew.% mindestens eines konjugierten Diens mit 4 oder 5 C-Atomen, wie Butadien oder Isopren, wobei Butadien bevorzugt wird. Die Viskositätszahlen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gekoppelten Blockcopolymerisate liegen im Bereich von 65 bis 110 [ml/g], vorzugsweise 70 bis 95 [ml/g], gemessen in Toluol 0,5 %ig bei 23 °C. Hierbei ist noch darauf hinzuweisen, daß die Kopplung in der Regel nicht vollständig verläuft und somit ein Gemisch aus ungekoppelten linearen 5- und 3-Blockcopolymerisaten und gekoppeltem Produkt vorliegt.

Die sequentielle anionische Polymerisation ist an sich bekannt [vgl. (1) bis (4)]. Sie wird unter Verwendung von bevorzugt Monolithiumkohlenwasserstoffen R-Li durchgeführt, wobei R einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen darstellen kann. Bevorzugt werden n-Butyllithium und insbesondere sec.-Butyllithium.

Vor Beginn der sequentiellen Polymerisation wird in das vorgelegte und austitrierte Lösungsmittel, das zunächst in den Reaktor eingebracht wird, eine kleine Menge des Initiators zugegeben, diese liegt im Bereich von 0,25 bis 0,65 millimol pro 100 g der Gesamtmonomeren (Summe Styrol + Dien). Nach zwei Zugaben von Monomeren, von denen eine Zugabe gegebenenfalls eine Monomermischung darstellt, wird eine größere Menge Initiator zugefügt, die im Bereich von 0,90 - 3,5 mmol pro 100 g der Gesamtmonomeren liegt. Daran schließen sich zwei weitere Zugaben von Monomeren an, von denen die letzte Zugabe ein Gemisch aus Styrol und Dien darstellt. Wichtig ist, daß nach jeder Monomerzugabe, auch nach der Zugabe der Monomermischung, jeweils vollständig polymerisiert wird.

Als Lösungsmittel kommen ganz allgemein aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische zur Anwendung die unter Reaktionsbedingungen flüssig sind und in der Regel 4 bis 12 C-Atome aufweisen. Es seien genannt Isobutan, n-Pentan, Isooctan, Cyclohexan, Cycloheptan, Benzol, Toluol oder Xylole. Bevorzugt werden Cyclohexan und Toluol.

Die Mitverwendung von polaren Mitteln, wie Ethern, insbesondere THF, in kleinen Mengen ist möglich, insbesondere wenn auf den Gehalt der 1,2-Butadieneinheiten Einfluß genommen werden soll.

Die anionische Polymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im üblichen Temperaturbereich von 30 bis 120 °C, vorzugsweise von 40 bis 100 °C unter trockenem Inertgas, z.B. N₂, wasserfrei durchgeführt. Zuvor müssen das Lösungsmittel, die Monomeren, die später zu verwendenden Kopplungs-

mittel wasserfrei gemacht werden. Zur Entfernung von letzten Spuren Wasser wird z.B. das Lösungsmittel mit dem Initiator n- bzw. sec.-Butyllithium titriert. Nach Einbringung der letzten von vier Monomerpartien, einer Mischung aus Styrol und Dien, und der anschließenden Polymerisation, liegt eine Mischung lebender Anionen von linearen 5-Block- und 3-Blockcopolymerisaten unterschiedlichen Blockaufbaus und unterschiedlicher Blocklänge vor. Dabei werden im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens, die bei der Polymerisation von Mischungen aus Styrol und Dien erhaltenen Blocksegmente mit sogenanntem verschmiertem Übergang als zwei Blöcke gerechnet.

Die genannte Mischung von lebenden Blockpolymeranionen weist Viskositätszahlen im Bereich von 30 bis 65 ml/g, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 55 ml/g, gemessen 0,5 %ig in Toluol bei 23 °C, auf und wird üblicherweise bei Temperaturen von 60 bis 100 °C, insbesondere von 70 bis 95 °C unter Zugabe eines üblichen polyfunktionellen Kopplungsmittels unter üblichem Rühren unter Verzweigung gekoppelt.

Als Kopplungsmittel kommen an sich bekannte Polyepoxide, Polyvinylbenzole, insbesondere Polyvinylbenzol, Polyisocyanate, Dicarbonsäureester oder Siliciumpolyhalogenide in Frage. Bevorzugt wird epoxydiertes Leinsamenöl verwendet.

Vor der Isolierung der nach der Kopplung erhaltenen verzweigten Blockcopolymerisate kann ggf. eine Behandlung mit Protonendonatoren erfolgen, z.B. mit Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren und dergleichen. Die Isolierung der Wertprodukte aus der Lösung erfolgt in üblicher Weise, z.B. unter Entfernen des Lösungsmittels durch Eindampfen oder durch Ausfällen, Abfiltrieren und Trocknen des Polymerisats.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte können unter Zusatz üblicher Hilfsmittel, wie Stabilisatoren, Gleitmittel, Antiblockmittel, Flammenschutzmittel und ggf. auch Füllstoffe, zur Herstellung von Formteilen verwendet werden. Die Verarbeitung erfolgt dabei in an sich bekannter Weise nach den üblichen Verfahren, z.B. durch Extrudieren, Tiefziehen oder Spritzgießen. Die Produkte eignen sich insbesondere zur Herstellung von Formkörpern und Folien zur Verpackung. Selbstverständlich lassen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Blockcopolymerisate mit Polystyrol, schlagfestem Styrol, SAN-Copolymerisaten oder Polyphenylenoxyd in beliebigen Verhältnissen abmischen. Auch können die genannten Blockcopolymerisate als Ausgangsbasis, z.B. für die Herstellung von Pfropfmischpolymerisaten, z.B. in Abmischung mit Polybutadien zur Herstellung von schlagfestem Polystyrol verwendet werden.

Nachstehend wird eine allgemeine Übersicht über die drei bevorzugten Herstellmethoden A, B und C mit Angabe der Abfolge der Verfahrensschritte, Angabe der allgemeinen und bevorzugten Mengenbereiche und der daraus berechneten relativen Blocklängen der lebenden Anionen vor der Kopplung gegeben.

Hinzuweisen ist noch darauf, daß in den Patentansprüchen die Zugabe einer Mischung aus Styrol und Dien als ein Verfahrensschritt bezeichnet wird, sodaß in den Ansprüchen insgesamt nur sechs Verfahrensschritte aufgeführt sind, obwohl nachstehend bei der Besprechung der einzelnen Verfahrensvarianten sieben, ja bis zu acht Verfahrensschritte angeführt sind, wobei jedoch jeweils bei der Zugabe-Reihenfolge durch einen Schrägstrich klargestellt ist, daß die zwischen den links und rechts des Schrägstriches genannten Monomerensorten und -mengen in einem Schritt als Mischung zugegeben werden müssen.

Verfahrensvariante A gemäß Patentanspruch 1 (allgemein) und 2 (bevorzugt).

Es bedeuten für alle Verfahrensvarianten A bis C

Ix =	lithiumorganischer Initiator
Sx =	Styrol bzw. Polystyrolblock
Bx =	konjugiertes Dien bzw. dessen Polymerblock
x =	Index zur Kennzeichnung der Initiator- oder Monomerportion
- =	Monomerzugabe erst nach vollständigem Umsatz der vorangegangenen Monomerportion, bzw. scharf getrennter Blockübergang
/ =	Monomermischung
↗ =	verschmierter Blockübergang
[mmol]	mmol pro 100 g gesamtes Monomer (Styrol + Dien)
=	
[g] =	Gramm pro 100 g gesamtes Monomer (Styrol + Dien).

A Zugabereihenfolge I1-S1-B1-I2-S2-B2/S3			
Schritt		allgemein	bevorzugt
		[mmol] für I ₁ und I ₂ und [g] für die Monomeren	
1	I1	0.25 - 0.65	0.35 - 0.57
2	S1	20 - 35	22 - 33
3	B1	2 - 20	5 - 15
4	I2	0.90 - 3.50	1.35 - 2.85
5	S2	20 - 32	23 - 29
6	B2	3 - 30	10 - 25
7	B3	10 - 28	15 - 23
Summen:	I	1.15 - 4.15	1.70 - 3.42
	S	50 - 95	60 - 85
	B	50 - 5	40 - 15

Dies ergibt folgende Mischung von 5er- und 3er-Blöcken mit den relativen linearen Blocklängen vor der
Kopplung:

		allgemein [g ↗ Gew.%]	bevorzugt [g ↗ Gew.%]
S1-B1-S2-B2/S3:	S1	20 - 35	22 - 33
	B1	2 - 20	5 - 15
	S2	4.3 - 5.0	4.7 - 4.8
	B2	0.7 - 4.7	2.1 - 4.2
	S3	2.2 - 4.4	3.1 - 3.8
S2-B2/S3:	S2	15.7 - 27.0	18.3 - 24.2
	B2	2.3 - 25.3	7.9 - 20.8
	S3	7.8 - 23.6	11.9 - 19.2

Verfahrensvariante B gemäß Patentanspruch 3 (allgemein) und 4 (bevorzugt):

B Zugabereihenfolge I1-S1-B1-I2-S2-B2/S3			
		allgemein	bevorzugt
		[mmol] für I ₁ und I ₂ und [g] für die Monomeren	
1	I1	0.25 - 0.65	0.35 - 0.57
2	S1	32 - 45	35 - 40
3	B1	2 - 20	3 - 15
4	I2	0.90 - 3.50	1.35 - 2.85
5	S2	17 - 35	23 - 33
6	B2	3 - 30	12 - 25
7	B3	1 - 15	2 - 12
Summen	I	1.15 - 4.15	1.70 - 3.42
	S	50 - 95	60 - 85
	B	50 - 5	40 - 15

Diese Zugabereihenfolge ergibt eine Mischung von 5er- und 3er-Blöcken mit folgenden relativen
linearen Blocklängen vor der Kopplung:

		allgemein [g ± Gew.%]	bevorzugt [g ± Gew.%]
S1-B1-S2-B2/S3:	S1	32 - 45	35 - 40
	B1	2 - 20	3 - 15
	S2	3.7 - 5.5	4.7 - 5.5
	B2	0.7 - 4.7	2.5 - 4.2
	S3	0.2 - 2.4	0.4 - 2.0
S2-B2/S3:	S2	13.3 - 29.5	18.3 - 27.5
	B2	2.3 - 25.3	9.5 - 20.8
	S3	0.8 - 12.6	1.6 - 10.0

Verfahrensvariante C gemäß Patentanspruch 5 (allgemein) und 6 (bevorzugt)

C Zugabereihenfolge I1-S1-B1/S2-I2-S3-B2/S4			
		allgemein	bevorzugt
		[mmol] für I ₁ und I ₂ und [g] für die Monomeren	
1	I1	0.25 - 0.65	0.35 - 0.57
2	S1	20 - 37	22 - 32
3	B1	2 - 20	5 - 15
4	S2	1 - 3	1 - 3
5	I2	0.90 - 3.50	1.35 - 2.85
6	S3	19 - 30	21 - 27
7	B2	3 - 30	10 - 25
8	S4	10 - 25	16 - 23
Summen:	I	1.15 - 4.15	1.70 - 3.42
	S	50 - 95	60 - 85
	B	50 - 5	40 - 15

Diese Zugabereihenfolge ergibt eine Mischung von 5er- und 3er-Blöcken mit folgenden relativen linearen Blocklängen vor der Kopplung:

		allgemein [g ± Gew.%]	bevorzugt [g ± Gew.%]
S1-B1/S2-S3-B2/S4:	S1	20 - 37	22 - 32
	B1	2 - 20	5 - 15
	S2	1 - 3	1 - 3
	S3	4.1 - 4.7	4.3 - 4.5
	B2	0.7 - 4.7	2.1 - 4.2
	S4	2.2 - 3.9	3.3 - 3.8
S3-B2/S4:	S3	14.9 - 25.3	16.7 - 22.5
	B2	2.3 - 25.3	7.9 - 20.8
	S4	7.8 - 21.1	12.7 - 19.2

Die in den Beispielen und Vergleichsversuchen beschriebenen Parameter wurden wie folgt bestimmt:

1. Viskositätszahl, VZ, in [ml/g] nach DIN 53 726 bei 23 °C.
2. Schmelzfluß, MFI, in [g/10 min.] bei 200 °C und 5 kp Belastung nach DIN 53 735.
3. Die Brucharbeit in [N*mm] wurde im Zugversuch nach DIN 53 455 bestimmt. Sie spiegelt die absorbierte Energie bis zum Reiß des Schulterstabs wieder und ergibt sich als Fläche unter den Spannungs-Dehnungskurve. Es wurden gepreßte Prüfkörper verwendet.

4. Die Transparenz, Tr, in [%] wurde an 300 µm starken Folien mit Hilfe eines Lange-Reflektometers mit Universalmeßeinheit UME 3, Meßkopf LT12 und Grünfilter VG9 bei senkrechter Bestrahlung bestimmt.

5. Die Vernetzungsgrenze, V.G., in [°C] wurde aus dem Extrusionsdruck-Massetemperatur-Diagramm (Rheogramm) ermittelt, das mit Hilfe eines Göttfert-Rheographen (Fa. Göttfert) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 70 °C/h und einer Schergeschwindigkeit von $1.15 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ aufgezeichnet worden war. V.G. ist die zum Extrusionsdruckminimum gehörende Massetemperatur.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsversuche sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern. Alle angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Beispiele 1 bis 9 und Vergleichsversuche I bis VI.

Die Ansätze 1 bis 15 wurden jeweils in einem mit Stickstoff inertisierten 10 l-Rührkessel mit 5,60 kg Cyclohexan als vorgegebenes Lösungsmittel und einer Endpolymerkonzentration von 25 Gew.-% durchgeführt. Als Initiator wurde sec.-Butyllithium als 1.45 N-Lösung in Cyclohexan mit ca. 8 Vol.-% Hexan verwendet. (= BuLi).

Vor Polymerisationsbeginn wurden die im System vorhandenen Spuren von reaktiven Verunreinigungen mit sec.-Butyllithium-Lösung "wegtitriert". Als Indikator wurden etwa 5 % der ersten Styrolportion vorgelegt. Beim Auftreten einer bleibenden, schwachen Gelbfärbung wurde die erste sec.-Butyllithiummenge und anschließend die Hauptmenge (95 %) der ersten Styrolportion zugegeben.

Nach der Kopplung wurden der Polymerlösung nach Abkühlen auf 30 bis 35 °C jeweils in allen Beispielen und Vergleichsversuchen nacheinander zugesetzt:

Isopropanol [Gew.-%]	0.2
©Irganox 1076 (4) [Gew.-%]	0.3
©Irgafos TNPP (5) [Gew.-%]	1.0
Minog 70 (6) [Gew.-%]	1.8
Polystyrol VPC (7) [Gew.-%]	12.0
Polystyrol 476 L (8) [Gew.-%]	0.4

Anschließend wurde die Lösung auf 60 °C erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum (< 1 mbar) verdampft.

Die Prüfergebnisse und Analysen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Beispiel 1 (Methode C)

			Ansatz 1	Ansatz 2
5	Stufe 1			
	BuLi 1	[mmol]	0.375	0.375
10	Styrol 1	[g]	24.6	30.1
	Poly.zeit (1)	[min]	20	20
	Poly.temp. (2)	[°C]	34/65	33/69
15	Stufe 2			
	Butadien 1	[g]	3.0	7.5
	Styrol 2	[g]	4	1.4
20	Poly.zeit	[min]	2	22
	Poly.temp.	[°C]	64/68	68/67
25	Stufe 3			
	BuLi 2	[mmol]	1.96	1.96
	Styrol 3	[g]	26.4	26.4
	Poly.zeit	[min]	16	26
30	Poly.temp.	[°C]	68/71	65/69
	Stufe 4			
35	Butadien 2	[g]	12.7	18.2
	Styrol 4	[g]	22.8	17.3
	Poly.zeit	[min]	50	47
40	Poly.temp.	[°C]	53/97	53/94
	Stufe 5			
	Edenol B 316 (3)	[g]	0.3	0.3
45	Kopplungszeit	[min]	10	10
	Kopplungstemp.	[°C]	97/89	94/83

Es bedeuten in allen Beispielen und den Vergleichversuchen:

[g] =	Gramm pro hundert Gramm Gesamtmonomer
[mmol] =	Millimol pro hundert Gramm Gesamtmonomer
(1) =	Polymerisationszeit
(2) =	Polymerisationstemperatur Beginn/Ende
(3) =	Epoxidiertes Leinöl; Molmasse: 960 g/mol; Epoxidsauerstoff: 8,5; Dichte bei 20° C: 1.02-1.04; Fa. Henkel, Düsseldorf
(4) =	phenolisches Antioxidans; Fa. Ciba-Geigy, Basel
(5) =	Trisnonylphenylphosphit; Stabilisator; Fa. Ciba-Geigy, Basel
(6) =	Fa. Wintershall, Düsseldorf; Weißöl
(7) =	Standard-Polystyrol; Fa. BASF, Ludwigshafen
(8) =	schlagzäh-modifiziertes Polystyrol; Antiblockmittel; Fa. BASF, Ludwigshafen

Beispiel 2 (Methode A)

			Ansatz 1	Ansatz 2
	Stufe 1			
	BuLi 1	[mmol]	0.375	0.375
	Styrol 1	[g]	26.0	31.4
	Poly.zeit	[min]	25	25
	Poly.temp.	[°C]	35/68	32/69
	Stufe 2			
	Butadien 1	[g]	13.0	7.5
	Poly.zeit	[min]	22	20
	Poly.temp.	[°C]	62/68	59/67
	Stufe 3			
	BuLi 2	[mmol]	1.96	1.96
	Styrol 2	[g]	26.4	26.4
	Poly.zeit	[min]	30	25
	Poly.temp.	[°C]	55/68	55/64

Ansatz 1

Ansatz 2

Stufe 4

5	Butadien 2	[g]	12.7	18.2
	Styrol 3	[g]	22.8	17.3
	Poly.zeit	[min]	35	45
10	Poly.temp.	[°C]	52/87	52/93

Stufe 5

15	Edenol B 316	[g]	0.3	0.3
	Kopplungszeit	[min]	10	10
	Kopplungstemp.	[°C]	89	93

20

25

30

35

40

45

50

55

Beispiel 3 (Methode 8)

			Ansatz 5	Ansatz 6	Ansatz 7	Ansatz 8	Ansatz 9
5	Stufe 1						
	BuLi 1	[mmol]	0.462	0.533	0.395	0.462	0.533
10	Styrol 1	[g]	36.9	36.9	36.9	36.9	36.9
	Poly.zeit	[min]	20	20	20	20	20
	Poly.temp.	[°C]	33/65	--	--	--	--
15	Stufe 2						
	Butadien 1	[g]	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
	Poly.zeit	[min]	22	22	22	22	22
20	Poly.temp.	[°C]	64/68	--	--	--	--
	Stufe 3						
25	BuLi 2	[mmol]	1.85	1.60	1.39	1.85	1.60
	Styrol 2	[g]	25.2	25.2	30.8	30.8	30.8
	Poly.zeit	[min]	20	20	20	20	20
	Poly.temp.	[°C]	68/71	--	68/72	--	--
30	Stufe 4						
	Butadien 2	[g]	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
35	Styrol 3	[g]	9.1	9.1	3.5	3.5	3.5
	Poly.zeit	[min]	45	45	45	45	45
	Poly.temp.	[°C]	53/87	--	--	--	--
40	Stufe 5						
	Edenol B 316	[g]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Kopplungszeit	[min]	10	10	10	10	10
45	Kopplungstemp.	[°C]	87	--	--	--	--

50

55

Vergleichsversuch I (entsprechend der Lehre von DE-AS 19 59 922, außer daß die erste Styrol. portion auf zweimal zugegeben wurde)

5

Ansatz 10

Stufe 1

10

BuLi	[mmol]	0.375
Styrol 1	[g]	31.0
Poly.zeit	[min]	21
Polytemp.	[°C]	34/67

15

Stufe 2

20

Styrol 2	[g]	7.3
Poly.zeit	[min]	13
Polytemp.	[°C]	67/59

Stufe 3

25

BuLi 2	[mmol]	1.96
Styrol 3	[g]	36.0
Poly.zeit	[min]	31
Polytemp.	[°C]	55/58

30

Stufe 4

35

Butadien	[g]	25.7
Poly.zeit	[min]	33
Polytemp.	[°C]	58/91

Stufe 5

40

Edenol B 316	[g]	0.3
Kopplungszeit	[min]	10
Kopplungstemp.	[°C]	91/85

45

50

55

Vergleichsversuch II (entsprechend der Lehre von DE-PS 25 50 227, außer daß die erste Styrolportion auf zweimal zugegeben wurde)

5

Ansatz 11

Stufe 1

10	BuLi 1	[mmol]	0.375
	Styrol 1	[g]	33.8
	Poly.zeit	[min]	18
	Polytemp.	[°C]	32/66

15

Stufe 2

20	Styrol 2	[g]	10.4
	Poly.zeit	[min]	15
	Polytemp.	[°C]	66/60

Stufe 3

25

	BuLi 2	[mmol]	1.96
	Styrol 3	[g]	21.2
	Poly.zeit	[min]	29
30	Polytemp.	[°C]	55/58

Stufe 4

35	Butadien	[g]	25.7
	Styrol 4	[g]	8.9
	Poly.zeit	[min]	33
	Polytemp.	[°C]	52/91

40

Stufe 5

45	Edenol B 316	[g]	0.3
	Kopplungszeit	[min]	10
	Kopplungstemp.	[°C]	91/85

50

55

Vergleichsversuch III (entsprechend der Lehre von EP-A 1 0153 727)

Ansatz 12 (III)

5

Stufe 1

	Buli 1	[mmol]	0.40
10	Styrol 1	[g]	37.0
	Poly.zeit	[min]	35
	Polytemp.	[°C]	33/62

15

Stufe 2

	Butadien 1	[g]	3.0
	Poly.zeit	[min]	20
20	Polytemp.	[°C]	60/60

Stufe 3

25	Buli 2	[mmol]	0.40
	Styrol 2	[g]	15.0
	Poly.zeit	[min]	20
	Polytemp.	[°C]	55/59

30

Stufe 4

	Butadien 2	[g]	3.0
35	Poly.zeit	[min]	20
	Polytemp.	[°C]	60/60

Stufe 5

40

	Buli 3	[mmol]	1.70
	Styrol 3	[g]	20.0
	Polyzeit	[min]	25
45	Polytemp.	[°C]	60/68

Stufe 6

50	Butadien 3	[g]	22.0
	Polyzeit	[min]	30
	Polytemp.	[°C]	68/70

55

Ansatz 12 (III)

Stufe 7

Edenol B 316	[g]	0.3
Kopplungszeit	[min]	15
Kopplungstemp.	[°C]	70

Vergleichsversuch IV

IV
Ansatz 13

Stufe 1

BuLi 1	[mmol]	0.375
Styrol 1	[g]	26.0
Poly.zeit	[min]	35
Polytemp.	[°C]	31/59

Stufe 2

Butadien 1 ²	[g]	13.0
Poly.zeit	[min]	25
Polytemp.	[°C]	59/63

Stufe 3

BuLi 2	[mmol]	1.96
Styrol 2	[g]	48.8
Poly.zeit	[min]	40
Polytemp.	[°C]	55/66

Stufe 4

Butadien 2	[g]	12.2
Poly.zeit	[min]	25
Polytemp.	[°C]	52/73

Stufe 5

Edenol B 316	[g]	0.3
Kopplungszeit	[min]	15
Kopplungstemp.	[°C]	70

Vergleichsversuch V + VI

			Ansatz 14 (V)	Ansatz 15 (VI)
5				
	Stufe 1			
	BuLi 1	[mmol]	0.375	0.375
10	Styrol 1	[g]	24.6	30.1
	Poly.zeit	[min]	22	20
	Polytemp.	[°C]	32/66	32/69
15	Stufe 2			
	Butadien 1	[g]	13.0	7.5
	Styrol 2	[g]	1.4	1.4
20	Poly.zeit	[min]	23	19
	Polytemp.	[°C]	66/64	68/65
25	Stufe 3			
	BuLi 2	[mmol]	1.96	1.96
	Styrol 3	[g]	48.0	43.7
	Poly.zeit	[min]	20	30
30	Polytemp.	[°C]	64/75	64/72
	Stufe 4			
35	Butadien 2	[g]	13.0	17.3
	Poly.zeit	[min]	22	25
	Polytemp.	[°C]	52/81	52/77
40	Stufe 5			
	Edenol B 316	[g]	0.3	0.3
	Kopplungszeit	[min]	10	10
45	Kopplungstemp.	[°C]	80	80

50

55

Tabelle

Prüfungsergebnisse der Ansätze 1 bis 15

5		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	Beispiel	Blockaufbau	MFI	VZ	Brucharbeit	Tr	V.G.
10		/Methode	[g/10 min]	[ml/g]	[Nmm]	[Z]	[°C]
	Beispiele:						
15	1	C	19.7	84.0	730	-	240
	2	C	12.5	82.5	2230	90.3	248
20	3	A	12.2	80.9	1100	90.3	-
	4	A	8.7	83.9	2230	90.4	243
25	5	B	14.4	77.8	2040	-	263
	6	B	10.4	77.3	980	-	261
30	7	B	8.2	77.8	1240	-	261
	8	B	9.7	78.8	-	-	261
35	9	B	9.1	81.7	700	-	257

40

45

50

55

Vergleichsversuche:

5	I	S1-S2-S3-B + S3-B	5.8	78.7	640	90.3	251
	II	S1-S2-B/S3 + S2-B/S3	9.4	79.6	430	90.3	250
10	III	S1-B1-S2-B2-S3-B3 + S2-B2-S3-B3 + S3-B3	9.7	84.0	630	90.3	254
15	IV	S1-B1-S2-B2 + S2-B2	4.1	83.7	120	89.9	243
20	V	S1-B1/S2-S3-B2 + S3-B2	6.2	85.5	170	89.6	235
	VI	S1-B1/S2-S3-B2 + S3-B2	5.1	81.0	160	90.7	248

25

(1) Blockaufbau der Blockcopolymere vor der Kupplung bzw. Blockaufbau entsprechend erfindungsgemäßer Methode A, B oder C

(2) Melt Flow Index

30

(3) Viskositätszahl des gekoppelten Sternblockcopolymerisats

(4) Brucharbeit aus dem Zugversuch

(5) Transparenz

(6) Vernetzungsgrenze aus dem Rheogramm

35

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Blockcopolymere besitzen höhere MFI-Werte, d.h. sie fließen wesentlich besser und sind damit leichter verarbeitbar als vergleichbare Produkte, deren sternförmiger Blockaufbau durch eine andere Reihenfolge der Reaktorbeschickung erzielt wurde.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Blockcopolymere sind ebenfalls in der Zähigkeit, ausgedrückt durch die Brucharbeit aus dem Zugversuch, überlegen und weisen eine hohe Lichtdurchlässigkeit (vgl. Transparenz) auf.

Die Vernetzungsgrenze, wie sie sich aus dem Rheogramm ergibt, liegt für die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere mindestens auf gleichem Niveau wie die der Produkte aus der Vergleichsverfahren, zum Teil auch deutlich höher.

45

Ansprüche

1. Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von unsymmetrisch aufgebauten, sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten, die, bezogen auf das verzweigte Blockcopolymerisat, 50 bis 95 Gew.% Styrol und 50 bis 5 Gew.% eines konjugierten Diens mit 4 bis 5 C-Atomen einpolymerisiert enthalten, durch

a) sequentielle anionische Polymerisation ggf. unterschiedlich bemessener Styrol- und Dien-Mengen in Gegenwart eines Lösungsmittels und unter Verwendung einer lithiumorganischen Verbindung als Initiator, von der ein kleinerer Anteil zu Beginn der sequentiellen Polymerisation und ein größerer Anteil danach zugegeben wird und wobei die sequentiell zugegeben Monomermengen jeweils vollständig auspolymerisiert werden, und

b) Kopplung der durch sequentielle anionische Polymerisation gebildeten Mischung von lebenden Blockcopolymeranionen bimodaler Molmassenverteilung mit an sich bekannten polyfunktionellen Kopplungsmitteln unter an sich bekannten Bedingungen und ggf. anschließender Behandlung mit Protonendonatoren, Entfernen des Lösungsmittels und Gewinnung des Wertproduktes, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserfreie, (austitrierte) Lösungsmittel als Vorlage enthaltende Polymerisationsreaktor mit den Initiator-

	Initiator	Menge [mmol]	Art des Monomeren	Menge [g]
1. Schritt	I ₁	0,25-0,65	--	--
2. Schritt	--	--	S ₁	20-35
3. Schritt	--	--	B ₁	2-20
4. Schritt	I ₂	0,90-3,50	--	--
5. Schritt	--	--	S ₂	20-32
6. Schritt	--	--	Gemisch B ₂ + S ₃	3-30/10-28

wobei stehen für
 [mmol] Millimol Initiator, bezogen auf 100 g der gesamten Menge der Monomeren Styrol und Dien.
 [g] Gramm Monomerensorte, bezogen auf 100 g der gesamten Menge Styrol und Dien.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Sternblockcopolymerisate, die 60 bis 85 Gew.% Styrol und 40 bis 15 Gew.% konjugiertes Dien enthalten, hergestellt werden, wobei die Monomeren in den nachstehend genannten Mengen mit den genannten Initiatormengen polymerisiert werden:

	Initiator	Menge [mmol]	Art des Monomeren	Menge [g]
1. Schritt	I ₁	0,35-0,57	--	--
2. Schritt	--	--	S ₁	22-33
3. Schritt	--	--	B ₁	5-15
4. Schritt	I ₂	1,35-2,85	--	--
5. Schritt	--	--	S ₂	23-39
6. Schritt	--	--	Gemisch B ₂ + S ₃	10-25/15-23

3. Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von unsymmetrisch aufgebauten sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten, die, bezogen auf das verzweigte Blockcopolymerisat, 50 bis 95 Gew.% Styrol und 50 bis 5 Gew.% eines konjugierten Diens mit 4 bis 5 C-Atomen einpolymerisiert enthalten, durch

a) sequentielle anionische Polymerisation ggf. unterschiedlich bemessener Styrol- und Dien-Mengen in Gegenwart eines Lösungsmittels und unter Verwendung einer lithiumorganischen Verbindung als Initiator, von der ein kleinerer Anteil zu Beginn der sequentiellen Polymerisation und ein größerer Anteil danach zugegeben wird und wobei die sequentiell zugegeben Monomermengen jeweils vollständig auspolymerisiert werden, und

b) Kopplung der durch sequentielle anionische Polymerisation gebildeten Mischung von lebenden Blockcopolymeranionen bimodaler Molmassenverteilung mit an sich bekannten polyfunktionellen Kopplungsmitteln unter an sich bekannten Bedingungen und ggf. anschließender Behandlung mit Protonendonatoren, Entfernen des Lösungsmittels und Gewinnung des Wertproduktes, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserfreie (austitrierte), Lösungsmittel als Vorlage enthaltende Polymerisationsreaktor mit den Initiatormengen I_n und den Monomeren Styrol und Dien in den Mengen S_n und B_n beschickt wird und letztere in der nachfolgend genannten Folge polymerisiert werden:

	Initiator	Menge [mmol]	Art des Monomeren	Menge [g]
1. Schritt	I ₁	0,25-0,65	--	--
2. Schritt	--	--	S ₁	32-45
3. Schritt	--	--	B ₁	2-20
4. Schritt	I ₂	0,90-3,50	--	--
5. Schritt	--	--	S ₂	17-35
6. Schritt	--	--	Gemisch B ₂ + S ₃	3-30/1-15

wobei stehen für

[mmol] Millimol Initiator, bezogen auf 100 g der gesamten Menge der Monomeren Styrol und Dien.

[g] Gramm Monomerensorte, bezogen auf 100 g der gesamten Menge Styrol und Dien

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Sternblockcopolymerisate, die 60 bis 85 Gew.% Styrol und 40 bis 15 Gew.% konjugiertes Dien enthalten hergestellt werden, wobei die Monomeren in den nachstehend genannten Mengen mit den genannten Initiatormengen polymerisiert werden:

	Initiator	Menge [mmol]	Art des Monomeren	Menge [g]
1. Schritt	I ₁	0,35-0,57	--	--
2. Schritt	--	--	S ₁	35-40
3. Schritt	--	--	B ₁	3-15
4. Schritt	I ₂	1,35-2,85	--	--
5. Schritt	--	--	S ₂	23-33
6. Schritt	--	--	Gemisch B ₂ + S ₃	12-25/2-12

5. Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von unsymmetrisch aufgebauten, sternförmig verzweigten Blockcopolymerisaten, die, bezogen auf das verzweigte Blockcopolymerisat, 50 bis 95 Gew.% Styrol und 50 bis 5 Gew.% eines konjugierten Diens mit 4 bis 5 C-Atomen einpolymerisiert enthalten, durch

a) sequentielle anionische Polymerisation ggf. unterschiedlich bemessener Styrol- und Dien-Mengen in Gegenwart eines Lösungsmittels und unter Verwendung einer lithiumorganischen Verbindung als Initiator, von der ein kleinerer Anteil zu Beginn der sequentiellen Polymerisation und ein größerer Anteil danach zugegeben wird und wobei die sequentiell zugegeben Monomermengen jeweils vollständig auspolymerisiert werden, und

b) Kopplung der durch sequentielle anionische Polymerisation gebildeten Mischung von lebenden Blockcopolymeranionen bimodaler Molmassenverteilung mit an sich bekannten polyfunktionellen Kopplungsmitteln unter an sich bekannten Bedingungen und ggf. anschließender Behandlung mit Protonendonatoren, Entfernen des Lösungsmittels und Gewinnung des Wertproduktes, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserfreie (austitriertes), Lösungsmittel als Vorlage enthaltende Polymerisationsreaktor mit den Initiator-mengen I_n und den Monomeren Styrol und Dien in den Mengen S_n und B_n beschickt wird und letztere in der nachfolgend genannten Folge polymerisiert werden:

	Initiator	Menge [mmol]	Art des Monomeren	Menge [g]
1. Schritt	I ₁	0,25-0,65	--	--
2. Schritt	--	--	S ₁	20-37
3. Schritt	--	--	Gemisch B ₁ + S ₂	2-20/1-3
4. Schritt	I ₂	0,90-3,50	--	--
5. Schritt	--	--	S ₃	19-30
6. Schritt	--	--	Gemisch B ₂ + S ₄	3-30/10-25
wobei stehen für [mmol] Millimol Initiator, bezogen auf 100 g der gesamten Menge der Monomeren Styrol und Dien. [g] Gramm Monomerensorte, bezogen auf 100 g der gesamten Menge Styrol und Dien				

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß Sternblockcopolymerisate, die 60 bis 85 Gew.% Styrol und 40 bis 15 Gew.% konjugiertes Dien enthalten hergestellt werden, wobei die Monomeren in den nachstehend genannten Mengen mit den genannten Initiatormengen polymerisiert werden:

	Initiator	Menge [mmol]	Art des Monomeren	Menge [g]
1. Schritt	I ₁	0,35-0,57	--	--
2. Schritt	--	--	S ₁	22-32
3. Schritt	--	--	Gemisch B ₁ + S ₂	5-15/1-3
4. Schritt	I ₂	1,35-2,85	--	--
5. Schritt	--	--	S ₃	21-27
6. Schritt	--	--	Gemisch B ₂ + S ₄	10-25/16-23

7. Sternförmig verzweigte Blockcopolymerisate hergestellt nach Ansprüchen 1 bis 6.

8. Verwendung der Blockcopolymerisate gemäß Anspruch 7 zur Herstellung von Formteilen.

9. Formteile aus Blockcopolymerisaten gemäß Anspruch 7.



European Patent Office
80298 MUNICH
GERMANY
Tel.: +49 89 2399 - 0
Fax: +49 89 2399 - 4465

Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Hartz, Nikolai
Wächtershäuser & Hartz
Weinstrasse 8
80333 München
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN / RECEIVED

Wächtershäuser & Hartz

10. APR. 2007



EPO Customer Services

Tel.: +31 (0)70 340 45 00

Date

05.04.07

Reference
EA-PCT-13558

Application No./Patent No.
04722034.8 - 2109 PCT/JP2004003752

Applicant/Proprietor
DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the supplementary European search report under Article 157(2)(a) EPC for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

Refund of the search fee

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
X	EP 0 646 607 A2 (PHILLIPS PETROLEUM CO [US]) 5 April 1995 (1995-04-05) * page 3, line 44 - line 58 * * page 4, line 1 - line 16 * * page 9, line 7 - line 31 * * page 19, line 43 - line 47 * * tables 1,3,5,7-9,11,14,15 * * examples 1,4,10 * * claims 1,3,5,6,8-17 * -----	1-13	INV. C08F297/04 C08F8/00 C08L53/02
A	US 4 120 915 A1 (FODOR LAWRENCE M ET AL) 17 October 1978 (1978-10-17) * column 1, line 24 - line 35 * * examples 1,2; tables 1,2 * * claims 1,4-8 * -----	1-13	
A	EP 0 316 671 A2 (BASF AG [DE]) 24 May 1989 (1989-05-24) * page 13 - page 14, Ansatz 10,11 * * page 19, line 3 - line 6 * -----	1-13	
A	US 5 438 103 A1 (DEPORTER CRAIG D [US] ET AL) 1 August 1995 (1995-08-01) * examples; tables * -----	1-13	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC) C08F C08L C09J C08G
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search Munich		Date of completion of the search 29 March 2007	Examiner Friebe, Lars
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 04 72 2034

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

29-03-2007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0646607	A2	05-04-1995	AT 241655 T 15-06-2003
		CA 2117708 A1 31-03-1995	
		DE 69432735 D1 03-07-2003	
		DE 69432735 T2 01-04-2004	
		ES 2201066 T3 16-03-2004	
		JP 3489597 B2 19-01-2004	
		JP 7173232 A 11-07-1995	
US 4120915	A1	NONE	
EP 0316671	A2	24-05-1989	DE 3738748 A1 24-05-1989
US 5438103	A1	NONE	